

зубом в составе современных промышленных линий: крайне высокая производительность по сравнению с традиционными резательными машинами, простота механических элементов конструкции, возможность замены резательного органа (струны) и регулировки ее натяжения, низкое энергопотребление за счет оптимизации траектории движения исполнительного органа механизма. Конструкция установки позволяет модернизировать оборудование для решения большого спектра технологических задач, повышая потенциал использования разработки.

Список литературы

1. Шанин В.А. Анализ эффективности конструктивных материалов при проектировании технологического

оборудования / В.А. Шанин, М.А. Новикова, А.С. Кирпичников // Естественные и технические науки. – 2019. – № 5(131). – С. 267–268.

2. Остриков А.Н. Расчет и конструирование машин и аппаратов пищевых производств: учеб. для вузов / А.Н. Остриков, О.В. Абрамов. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 352 с.
3. Шанин В.А. Моделирование процесса резки, применяемого в оборудовании пищевой промышленности / В.А. Шанин, Л.В. Кончина // Теоретическая и прикладная механика. – 2019. – Вып. 34. – С. 271–275.

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ДВУХСТУПЕНЧАТЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГИБРИДНОМ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЕ



Сыкчин Алексей Сергеевич

Аспирант Вятского государственного университета.



Коваленко Вадим Леонидович,

К. т. н., старший научный сотрудник Центра компетенций «Экологические технологии и системы», доцент Вятского государственного университета и Украинского государственного химико-технологического университета.



Коток Валерий Анатольевич

К. т. н., старший научный сотрудник Центра компетенций «Экологические технологии и системы», доцент Вятского государственного университета и Украинского государственного химико-технологического университета.



Бурков Андрей Алексеевич

К. т. н., доцент Вятского государственного университета.

**Ананченко Борис Александрович**

к. х. н., руководитель НОЦ «Нанотехнологии» Вятского государственного университета.

Аннотация: Гидроксид никеля имеет широкое применение в химических источниках тока. Он является активным веществом фарадеевского электрода гибридного суперконденсатора. Гибридный суперконденсатор представляет собой химический источник тока, имеющий два электрода — фарадеевский (на основе гидроксида никеля) и нефарадеевский (на основе наноуглеродного материала). Гидроксид никеля для суперконденсатора должен иметь развитую поверхность и одновременно стабильные частицы. По методике двухступенчатого высокотемпературного синтеза возможно получать частицы гидроксида никеля с развитой поверхностью и при этом устойчивые, их можно применять в гибридном суперконденсаторе. Данный метод получения позволяет создавать стабильные наночастицы, решая технологическое противоречие, что является научной новизной представленной работы. В данной научной работе рассмотрено влияние активирующих добавок на характеристики гидроксида никеля, полученного двухступенчатым высокотемпературным синтезом.

Ключевые слова: гидроксид никеля, гибридный суперконденсатор, фарадеевский электрод, стабильные наночастицы, двухступенчатый высокотемпературный синтез.

Abstract: Nickel hydroxide is widely used in chemical current sources. It is the active substance of the Faraday electrode of a hybrid supercapacitor. A hybrid supercapacitor is a chemical current source having two electrodes — Faraday (based on nickel hydroxide) and non-Faraday (based on nanocarbon material). Nickel hydroxide for a supercapacitor should have a developed surface and at the same time stable particles. By the method of two-stage high-temperature synthesis, it is possible to obtain particles of nickel hydroxide with a developed surface and at the same time stable, they can be used in a hybrid supercapacitor. This method of obtaining allows us to create stable nanoparticles, solving the technological contradiction, which is the scientific novelty of the presented work. In this scientific work, the effect of activating additives on the characteristics of nickel hydroxide obtained by two-stage high-temperature synthesis is considered.

Keywords: nickel hydroxide, hybrid supercapacitor, faraday electrode, stable nanoparticles, two-stage high-temperature synthesis.

Введение

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ благодаря высокой электрохимической активности широко используется в разнообразных электрохимических устройствах [1–3]. Гидроксид никеля, а также СДГ на его основе являются активным веществом оксидноникелевого электрода фарадеевского электрода гибридных суперконденсаторов. Для тонкослойных суперконденсаторов формируют плёнку гидроксида никеля на электропроводной основе [4]. Гибридные суперконденсаторы широко применяются как первичные или резервные источники тока в различных системах: для запуска электродвигателей различного типа, в том числе электромобилей и экологически дружелюбного муниципального транспорта, как стартерные ХИТ для запуска двигателей внутреннего сгорания (на замену свинцовым аккумуляторам), как источники бесперебойного питания компьютеров, серверов, медицинского оборудования, объектов критической инфраструктуры. Гидроксид никеля применяется как

активное вещество фарадеевского электрода подобных суперконденсаторов [5–13]. Из-за особенностей функционирования к гидроксиду никеля для суперконденсаторов предъявляются особые требования: высокая удельная поверхность, высокая электрохимическая активность и в тоже время высокая стабильность. Часть этих требований противоречива по своей природе, т. к. чем стабильнее вещество, тем ниже его химическая и электрохимическая активность. Гидроксид никеля существует в двух модификациях: α -форма ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — высокоактивная, но метастабильная [3]; β -форма ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) — стабильная, но имеющая более низкую активность. Для использования в суперконденсаторах более предпочтительной является β -форма, однако её электрохимическая активность требует увеличения.

Одним из путей является синтез наноразмерных порошков гидроксида никеля, однако с повышением активности снижается стабильность. Высокотемпературный двухступенчатый синтез позволяет по-

лучать наноструктурированные частицы гидроксида никеля фрактальной геометрии с высокой активностью и стабильностью. Синтез состоит из двух этапов: 1) получение никелата натрия из высококонцентрированных растворов перхлората никеля и щёлочи при температуре 140°C в течении 24 часов; 2) гидролиз никелата натрия при различных режимах с получением гидроксида никеля – горячий (при температуре 170°C) и холодный (при температуре 25°C). В данной работе изучено влияние различных активирующих добавок на гидроксид никеля, полученный двухступенчатым высокотемпературным синтезом.

Цель исследования – изучить влияние различных активирующих добавок на электрохимические и физико-химические характеристики гидроксида никеля, полученного двухступенчатым высокотемпературным синтезом, для использования как активного вещества в фарадеевском электроде гибридного суперконденсатора.

Структурные характеристики образцов изучаются методами РФА и ТЭМ; морфология и размеры частиц – методами СЭМ и ТЭМ; физико-химические свойства, состав и структуры – методами термogravиметрии, ДСК, энергодисперсионного анализа и РСМА. Электрохимические характеристики изучаются методами циклической вольтамперометрии (при постоянной и переменной скорости развёртки) и гальваностатическим зарядно-разрядным циклированием в режиме суперконденсатора. По результатам рассчитываются удельные ёмкости в Ф/г и мА*час/г для разных режимов разряда.

Научная новизна: 1) показано, что получаемый гидроксид никеля имеет стабильные наноструктурированные частицы, что разрешает технологическое противоречие, т. к. обычные наночастицы слипаются в крупные; 2) изучены особенности электрохимического поведения наноструктурированных частиц гидроксида никеля фрактальной геометрии; 3) впервые предложена активация гидроксида никеля, полученного высокотемпературным двухступенчатым синтезом, с помощью различных добавок, как на стадии синтеза, так и на стадии гидролиза и практически определена возможность такой активации.

Научно-техническая новизна: предложенный метод активации является одним из этапов превращения лабораторного метода высокотемпературного двухступенчатого синтеза в технологию.

Основная часть

Задачи исследования: 1) провести высокотемпературный двухступенчатый синтез гидроксида никеля при использовании различных видов активации; 2) изучить свойства полученных образцов и определить влияние на них различных методов активации; 3) провести сравнительный анализ методов активации и рекомендовать наилучшие.

Полученный гидроксид никеля является перспективным материалом для использования в гибридных суперконденсаторах. Гибридный суперконденсатор

представляет собой химический источник тока, в котором два электрода – фарадеевский (в данном случае на основе гидроксида никеля) и нефарадеевский (на основе наноуглеродного материала). Рынок суперконденсаторов является растущим, и к 2020 году мировой рынок составит 3 миллиарда дол. США, а к 2025 году – 8 миллиардов долларов США. В настоящее время нами изучаются электродные материалы (как гидроксид никеля, так и наноуглеродные материалы), а также проектируется конструкция прототипа гибридного суперконденсатора.

Гидроксид никеля был получен высокотемпературным двухступенчатым синтезом. На первом этапе концентрированный раствор перхлората никеля по каплям добавляется к концентрированному раствору щёлочи при температуре в 140°C и интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Образуется промежуточное вещество – никелат натрия. На втором этапе проводится гидролиз никелата натрия двумя способами гидролиза в течение 18 ч. – холодным (при температуре 25°C) и горячим (при температуре 170°C).

Было предложено три метода активации:

1) Технологией. Сущность данного метода активации состоит в изменении предобработки раствора перхлората никеля перед синтезом для получения более высокоактивного гидроксида никеля. В качестве активирующей предобработки было использовано три метода упаривания раствора перхлората никеля при получении исходного раствора – «обычный», «кислый» и «вакуумный». Возможным активирующим или агентом может выступать малорастворимое соединение никеля, образующееся в результате гидролиза. Контроль возможного гидролиза при выпаривании проводился визуально.

2) Добавками. Активирующие добавки вводились на стадии гидролиза в дистиллированную воду. В качестве активирующей добавки было предложено использовать CO_3^{2-} (в виде карбоната натрия в количестве 0,05% и 5% по отношению к получаемому гидроксиду никеля) и Co^{2+} (в виде сульфата кобальта в 5% по отношению к Ni^{2+}). Гидролиз никелата натрия с активатором CO_3^{2-} проводили как в случае горячего, так и в случае холодного гидролиза. В случае с активацией Co^{2+} проводили только горячий гидролиз.

3) Промотором. Для активации структуры было предложено на стадии синтеза ввести в раствор щёлочи 0,5 г мезопористого углеродного материала G184-A1, синтезированного в Тамбовском техническом университете. Мезопористый углерод выступает в виде промотера (провокатора) кристаллизации никелата натрия. На стадии гидролиза никелат натрия переходит в гидроксид с отделением введённого ранее мезопористого углерода.

При активации технологией наилучшие показатели продемонстрировали образцы, полученные «кислым» методом упаривания, поэтому результаты будут приведены для них.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что образец «кислый горячий»

состоит из гексагональных тонких пластинок, сросшихся под различными углами. Структура частиц похожа на фрактальную, которая должна образовываться при двухступенчатом высокотемпературном синтезе.

Рентгенофазовый анализ показал, что образец «кислый холодный» и «кислый горячий» характеризуется высококристаллической β -модификацией гидроксида никеля.

Результаты циклической вольтамперометрии показали, что образец «кислый горячий» является очень высококристаллическим β -Ni(OH)₂, его зарядные пики находятся области потенциалов α -Ni(OH)₂ (450 мВ). Этот факт объясняется тем, что значительная часть частиц порошка является плоскими и наноразмерными.

Зарядно-разрядное циклирование в режиме суперконденсатора показало, что образцы «кислый горячий» и «кислый холодный» обладают наилучшими электрохимическими характеристиками и имеют максимальные ёмкости на самых больших плотностях тока по сравнению с другими образцами. При 10 мА/см² ёмкости составили 110 мА*час/г – холодный гидролиз; 72 мА*час/г – горячий гидролиз.

Образцы гидроксида никеля, активированные добавками, изучались рентгенофазовым анализом и циклической вольтамперометрией.

Анализ рентгенофазовых дифрактограмм показал, что в случае карбонатной активации при горячем гидролизе с 5% и 0,05% карбоната структура образцов практически не изменилась. В случае 5% карбонатной активации при холодном гидролизе формируется более высококристаллический образец трёхмерной структуры, в тоже время активация 0,05% карбоната при холодном гидролизе даёт значительное снижение кристалличности. Активация кобальтом при горячем гидролизе приводит к некоторому снижению кристалличности образца при подобной структуре.

Циклические вольтамперограммы образцов карбонатной активации показывают наличие нескольких структур с различной активностью, на что указывает наличие нескольких пиков. Вероятно, это структуры гидроксида никеля, содержащие разное количество CO₃²⁻, и соответственно, дефектированные в разной степени. Карбонатная активация с 5% CO₃²⁻ резко ухудшает электрохимические характеристики гидроксида никеля. Карбонатная активация при малом содержании CO₃²⁻ (0,05%) дала значительно лучшие результаты. Токи разрядного пика оказались выше, чем таковые для образцов, полученных с добавкой хлорной кислоты («кислый» образец гидроксида никеля). При использовании 0,05% CO₃²⁻ активация эффективна.

Кобальтовая активация гидроксида не привела к образованию ряда структур с различной электрохимической активностью. Активированный кобальтом гидроксид никеля является высококристаллическим β -Ni(OH)₂, однако вольтамперограмма имеет форму,

типичную для α -Ni(OH)₂. Это вызвано большой площадью поверхности наночастиц. Образец имеет только по одному ярко выраженному зарядному и разрядному пику. При этом ток разрядного пика на 5 цикле составил 0,78 А/г по сравнению с 0,18 А/г для не активированного образца горячего гидролиза. Таким образом, показана высокая эффективность кобальтовой активации.

Образец гидроксида никеля, активированный промотором, изучался рентгенофазовым анализом и циклической вольтамперометрией.

Рентгенограмма образца, полученного при промотировании мезопористым углеродом, выявила значительное повышение кристалличности практически в два раза, по сравнению с непромотированными образцами гидроксида никеля.

По циклической вольтамперограмме образец гидроксида никеля, полученный при промотировании мезопористым углеродом, является более активным по сравнению с неактивированным образцом. Однако этот активирующий эффект существенно ниже, чем эффект 0,05% карбонатной и 5% кобальтовой активаций.

Выводы

1. Показана возможность активации гидроксида никеля различными методами: а) «методом технологии»; б) «методом добавок»; в) «методом промотора».

2. Проведён сравнительный анализ влияния различных методов активации. Показано, что высокотемпературный двухступенчатый синтез гидроксида никеля необходимо проводить из раствора, упаренного при атмосферном давлении в присутствии небольшого избытка хлорной кислоты. Выявлено, что при попытке активации 5% CO₃²⁻ на стадии гидролиза реализуется обратный эффект – активность гидроксида никеля снижается. Показано, что в ряду «кислый горячий» – «промотирование мезопористым углеродом» – «0,05% CO₃²⁻» – «5% Co²⁺» эффект активации возрастает: удельные токи разряда соответственно составили: 0,18 А/г – 0,27 А/г – 0,42 А/г – 0,78 А/г (для образцов горячего гидролиза).

3. На циклических вольтамперограммах образцов горячего гидролиза, полученных при различных активациях (кроме 5% CO₃²⁻) обнаружено, что образцы, являясь очень высококристаллическим β -Ni(OH)₂, имеют зарядные пики в области потенциалов α -Ni(OH)₂. Это подтверждает сделанное ранее наблюдение, касающееся неактивированных образцов горячего гидролиза. Вероятно, этот факт объясняется большой долей поверхностных атомов плоских представительских частицах нанотолщины.

Как итог, данным методом можно получать высокоактивный стабильный гидроксид никеля, который можно использовать в разрабатываемом нами гибридном суперконденсаторе. Далее нами планируется создать рабочий прототип гибридного суперконденсатора для применения в технике и провести его лабораторные испытания.

Список литературы

1. Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. (2014) Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A* 471 (2174):20140792–20140792.
2. Vidotti M., Torresi R., Torresi S.I. C. de. (2010) Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries. *Quim. Nova* 33 (10): 2176–2186
3. Kamath P.V., Dixit M., Indira L., Shukla A.K., Kumar V.G., Munichandraiah N. (1994). Stabilized α -Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells. *J. Electrochem. Soc.* 141: 2956–2959
4. Kotok V., Kovalenko V. (2017) The properties investigation of the faradaic supercapacitor electrode formed on foamed nickel substrate with polyvinyl alcohol using. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, 4 (12-88): 31–37
5. Kovalenko V., Kotok V. (2018). Influence of ultrasound and template on the properties of nickel hydroxide as an active substance of supercapacitors. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 3 (12-93): 32–39.
6. Kovalenko V., Kotok V. (2017). Study of the influence of the template concentration under homogeneous precepitation on the properties of Ni(OH)₂ for supercapacitors. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 4 (6-88): 17–22
7. Zheng C., Liu X., Chen Z., Wu Z., Fang D. (2014). Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ composite synthesized by a facile hydrothermal route. *J. Cent. South Univ.* 21 (7): 2596–2603
8. Jun-Wei Lang, Ling-Bin Kong, Wei-Jin Wu, Min Liu, Yong-Chun Luo, Long Kang (2009) A facile approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.* 13:333–340.
9. Shudi Min, Chongjun Zhao, Guorong Chen, Xiuzhen Qian (2014) One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ films on nickel foam for high performance supercapacitors. *Elec. Acta* 115:155–164.
10. Jun-Wei Lang, Ling-Bin Kong, Min Liu, Yong-Chun Luo, Long Kang (2010) Asymmetric supercapacitors based on stabilized α -Ni(OH)₂ and activated carbon. *J. Solid State Electrochem.* 14:1533–1539.
11. Aghazadeh M, Ghaemi M, Sabour B, Dalvand S (2014) Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* 18:1569–1584.
12. Zheng Cui-Hong, Liu Xin, Chen Zhi-Dao, Wu Zhen-Fei, Fang Dao-Lai (2014) Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ composite synthesized by a facile hydrothermal route. *J. Cent. South Univ.* 21:2596–2603.
13. Bo Wang, Gareth WR, Zheng Chang, Meihong Jiang, Junfeng Liu, Xiaodong Lei, Xiaoming Sun (2014) Hierarchical NiAl Layered Double Hydroxide/Multiwalled Carbon Nanotube/Nickel Foam Electrodes with Excellent Pseudocapacitive Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6:16304–16311.